

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-154538

(43)公開日 平成6年(1994)6月3日

(51)Int.Cl.⁵

B01D 53/04

53/36

識別記号

ZAB F

ZAB

103 Z

庁内整理番号

9042-4D

9042-4D

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数8(全5頁)

(21)出願番号

特願平5-197220

(22)出願日

平成5年(1993)8月9日

(31)優先権主張番号

P4226394.8

(32)優先日

1992年8月10日

(33)優先権主張国

ドイツ(DE)

(71)出願人 590002378

デグッサ アクチェンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム

マイン ワイスフラウエンストラッセ

9

(72)発明者 ディーター リンドナー

ドイツ連邦共和国 ハーナウ 9 フュル

ステンベルクシュトラッセ 2

(72)発明者 エクベルト ロックス

ドイツ連邦共和国 ハーナウ 9 グリュ

ナウシュトラッセ 9

(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改善された低温始動特性を有する自動車排気ガスの接触的浄化方法

(57)【要約】

【目的】 エンジン搭載自動車の低温始動の間の炭化水素放出を著しく減少する。

【構成】 本発明の排気ガス用触媒の前方で、排気ガス導管中へ炭化水素吸着体を挿入し、その熱容量を、吸着体の適当な材料選択および形状によって、後接された触媒の熱容量よりも大きくする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 自体公知のフリー・ウェー触媒および排気ガス流中でこの触媒の前方に配置された炭化水素吸着体を使用し、該吸着体は低温始動後、フリー・ウェー触媒がまたその完全な活動温度および効用に達しない間、排気ガス中に含有されている炭化水素を吸着し、それを加熱反応にほめて再び排気ガスに放出して、該炭化水素を既に活性状態のフリー・ウェー触媒により無害な成分に変換することのできる、低温始動段階の間改善された炭化水素抑圧を有する、自動車排気ガスの接触的浄化方法において、炭化水素吸着体が、後接されたフリー・ウェー触媒よりも大きい、単位体積あたりの熱容量として定義される比熱容量を有することを特徴とする改善された低温始動特性を有する自動車排気ガスの接触的浄化方法

【請求項2】 炭化水素吸着体およびフリー・ウェー触媒の比熱容量が1:10〜3:1のような状態であることを特徴とする請求項1記載の方法

【請求項3】 炭化水素吸着体およびフリー・ウェー触媒は、比熱容量が請求項2による状態であり、炭化水素吸着ないしは触媒活性波膜が自体公知の方法で塗布されている、ハニカム形のモノリス型担体であることを特徴とする請求項1または2記載の方法

【請求項4】 炭化水素吸着体が、50よりも大きいSi/Alの比を有し、ハニカム体体積1 lあたり100〜400 gの量で塗布されている、脱アルミニウム処理したY型ゼオライトであることを特徴とする請求項3記載の方法

【請求項5】 炭化水素吸着体からなる被膜がなめ、付加的割合の、格子安定化または純粋の、遷移系列の酸化アルミニウムトーフされたまたは純粋の酸化セリウムおよびトーフされたまたは純粋の酸化、ルコニウムを包含する大表面積の担体酸化物と、その上に設けられた、白金族金属の群からの触媒活性金属成分からなる通常の触媒活性波膜を有し、被膜中のゼオライト吸着体と大表面積の担体酸化物は4:1〜1:2の重量比で存在し、かつ触媒活性金属成分は微細に分配されて担体酸化物上に存在するか、ゼオライト吸着体上には存在しないことを特徴とする請求項3または4記載の方法

【請求項6】 炭化水素吸着体のモノリス型担体が、大表面積の担体酸化物と、その上に設けられた、白金族金属の群からの触媒活性金属成分からなる触媒活性波膜を有し、この被膜上に、請求項3による炭化水素吸着体からなる別の被膜が設けられていて、その際双方の被膜に対し、担体体積1 lあたり50〜200 gの被膜量を適用することを特徴とする請求項3または4記載の方法

【請求項7】 炭化水素吸着体およびフリー・ウェー触媒のモノリス型担体が、請求項2による異なる比熱容量を有するローゾーサイトまたはメソサイトであることを

特徴とする請求項3から6までのいずれか1項記載の方法

【請求項8】 炭化水素吸着体のモノリス型担体が、モノミックスモノリスであり、フリー・ウェー触媒の担体が加熱可能の金属モノリスであり、その際モノミックスモノリスおよび金属モノリスの比熱容量は請求項2に適合することを特徴とする請求項3から6までのいずれか1項記載の方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自体公知のフリー・ウェー触媒および排気ガス流中でこの触媒の前方に配置された炭化水素吸着体を使用し、該吸着体は低温始動後、フリー・ウェー触媒 (Dry-Wege-Katalysator) がまたその完全な活動温度および効用に達しない間、排気ガス中に含有されている炭化水素を吸着しかつ加熱反応にほめて再び排気ガスに放出して、脱着された炭化水素を既に活性化されたフリー・ウェー触媒により無害な成分に変換することのできる、低温始動段階の間改善された炭化水素抑圧を有する自動車排気ガスの接触的浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 自動車の有害物質放出に関する将来の限界値は規則TLEV-1994およびLEV-1997 (LEV: Low Emission Vehicle) に規定されている。これは、特に炭化水素に対する、限界値の著しい厳格化を表わす。現在の排気ガス用触媒は運転加熱状態では有害物質の高い変換レベルを達成しているため、従来の限界値の維持は、低温始動の間の有害物質変換の改善によって可能であるにすぎない。それといふのも法律で決められたラストサイクル (たとえばUS FTP-74) の低温始動段階の間に遊離する全有害物質の大部分が放出されるからであり、触媒はこの始動段階においてはまだ炭化水素の変換に必要な300〜400°Cの活動温度に達していないためである。

【0003】 低温始動段階の間有害物質放出を減少するためには、炭化水素吸着体および後接された触媒からなる排気ガス系が既に提案されている。この場合、炭化水素吸着体は、低温始動段階の間また比較的低い温度で排気ガス中に含有されている炭化水素を吸着するという課題を有する。吸着体がより強く加熱された際にはじめて、炭化水素は再び脱着され、高温の排気ガスと共に、既に始まった活動温度に存在する触媒に到達し、ここで有効に無害な水と二酸化炭素に変換される。この場合、吸着体に対する重要な要件は、炭化水素を望まし、排気ガス中に同様に豊富に存在する水蒸気の前に吸着する能力である。

【0004】 この記述した解決手段において不利なのは、既に約250°Cの温度で炭化水素の脱着が始まるので、後続の触媒での最適変換がまだ起こりえないことで

ある。さらに、吸着体は、エンジンの排気ガス系中へ送還されねばならず、このため連続運転の際1000℃までの熱負荷にさらされているので、熱による吸着体破壊の危険がある。この欠点を除くため、特許文献、たとえばドイツ国特許出願公開第1008789号、ヨーロッパ特許第460542号ならびに米国特許第5051244号明細書に多数の提案が存在する。これらの文書は同様に炭化水素吸着体と触媒の組合せから出発するが、記載された欠点を除くため、費用のかかる排気ガス用回路を提案する。

【0005】それで米国特許第5051244号は冷状態で排気ガス中の有害物質、特に炭化水素を吸着し、これを排気ガス系の加温が増加するにつれて再び放出するゼオライト吸着体を提案する。エンジン、の連続運転の際加熱による破壊に対して吸着体を保護するため、エンジンから直接触媒に達する短絡導管が設けられている。

始動後最初の200～300秒の間、排気ガスは全部、吸着体および触媒を経て導かれる。この運転段階において、炭化水素は吸着体により吸着される。吸着体および触媒は、高温の排気ガスによって次第に加熱される。吸着体は、温度上昇のため脱着が吸着を凌駕しはしめるときに、短絡される。

【0006】そこで、排気ガスは直接に触媒を通して流れる。使用温度に達した場合、高温の排気ガスの一部は有害物質が完全に脱着されるまで吸着体を通して導かれ、有害物質は触媒により良好な効率で変換することができる。脱着の行なわれた後、吸着体を熱過負荷による破壊に対して保護するため、吸着体は再び短絡される。

【0007】米国特許第5051244号により、吸着体として、少なくとも2、4のSiとAlの原子比を有するY型ゼオライトが提案される。ゼオライト吸着体は、白金、パラジウム、ロジウム、ルチニウムのような微細な触媒活性金属およびその混合物を含有する。

【0008】先行技術から公知のこれらの解決手段は、技術的に非常に労力を費し、高価でありかつ故障しやすい。

*【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、先行技術から公知のこれらの欠点が低温始動段階の間炭化水素の非常に良好な抑圧により除去される方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】この課題は、自体公知のフリー・ウェー触媒および排気ガス流中でこの触媒の前方に配置された炭化水素吸着体を使用し、該吸着体は低温始動後、フリー・ウェー触媒がまだその完全な使用温度および効率达到しない間、排気ガス中に含有されている炭化水素を吸着し、加熱後にはしめて再び排気ガスを放出するので、炭化水素は既に活性化されたフリー・ウェー触媒により無害な成分に変換することのできる、低温始動段階の間改善された炭化水素抑圧を有する自動車排気ガスの接触の浄化方法によって解決される。この方法は炭化水素吸着体が後接されたフリー・ウェー触媒よりも大きい比熱容量を有することを特徴とする。

【0011】比熱容量とは、本発明の範囲内では物質の比熱ではなく、吸着体ないしは触媒体の、単位体積に関する熱容量を表わす。吸着体または触媒は、顆粒、押出物またはシートからなるオープンな堆積の形かまたはセフィ型発泡体またはハニカム体の形で存在する。本発明の意味での比熱容量の計算のためには、これら堆積またはセフィ体の熱容量を、すべての空隙および細孔を含めてこれらの堆積およびセフィ体の幾何的体積に関連させる。従って、比熱容量は物理的な意味における物体の大きさではない。むしろ比熱容量は吸着体または触媒の微視的形ならびに微視的構成に依存する。従って、比熱容量を調節する手段は、当業者にとり、吸着体および触媒の材料の選択ならびに加上および幾何的成形にあり、従って本発明の構成のために広い遊隙が存在する。

【0012】ここで例として、吸着体および触媒被覆の担体の製造用原材料として挙げられる幾つかの物質に比熱を記述する：

材 料	密 度 [g·cm ⁻³]	比 熱 [J·g ⁻¹ ·K ⁻¹]
α-酸化アルミニウム	3.97	1.088
ムライト	2.80	1.046
酸化ルチニウム (安定型)	5.70	0.400
特殊銅 (高合金化) (20Cr; 7Ni)	7.86	0.544

この表が示すように、適当な材料の比熱は0.400～1.088 J·g⁻¹·K⁻¹の範囲を越える。その都度の材料の密度を考慮すれば、当業者には材料の選択によるだけで、1:2の比熱容量において形状の遊隙が得られる。これに、相応する幾何的形狀 (異なる壁厚) および多孔性の組込みによるこの範囲の拡張が加わる。

*

50

【0013】炭化水素吸着体に比熱容量が後接されたフリー・ウェー触媒の比熱容量と比べて増加するにつれて、触媒の比熱容量に対して加熱が遅延する。これにより、吸着体は長い吸着力を保持し、吸着された炭化水素を遅延して再び放出する。炭化水素吸着体の比熱容量対フリー・ウェー触媒の比熱容量の比を1:1～3:0:

1の間、望ましいのは1.5～3.0:1の間の範囲内に選択すれば、遅延された吸着体の加熱により、後接された触媒が既に炭化水素の変換におけるほぼその完全な効率を達成したときにはじめて、炭化水素の脱着が起きることになる。即ち、炭化水素吸着体かたとえば後接された触媒の2倍の比熱容量を有する場合、吸着体は、エネルギー供給がほぼ等しいと仮定すれば、触媒の半分の速度で加熱されるにすぎない。

【0014】本発明方法のより有利な実施形態は、炭化水素吸着体およびフリー・ウェー触媒がハニカム形のモノリス型担体であって、この熱容量は請求項2による如くでありかつ炭化水素吸着ないしは触媒活性被膜が塗布されていることを特徴とする。

【0015】望ましいのは、炭化水素吸着体として、50よりも大きい、ときには100よりも大きい Si/Al 比を有し、ハニカム体の体積1-1につき100～400 gの量で塗布される高温安定の脱アルミニウム処理したY型ゼオライトが使用される。かかるY型ゼオライトは極めて熱安定であって、その吸着特性を、エネルギーの近隣範囲において、期待される運転温度である約1000

°Cに数回加熱された後も失なわない。さらに、かかる吸着体は炭化水素に対する選択的吸着特性を有する、つまり該吸着体は望ましいは排気ガス中にも含有されている水素気前に炭化水素を吸着する。

【0016】低温始動段階の間の炭化水素の放出は、吸着体が既に触媒の性質を有する場合、さらに減少することができ。これは、炭化水素吸着体からなる被膜がなお、付加的割合の通常の触媒活性被膜を有することによって達成することかできる。かかる触媒活性被膜は、普通大表面積の担体酸化物、たとえば遷移系列の格子安定化または純粋な酸化アルミニウム (gitter stabilisiertes oder reines Aluminiumoxid der Uebergangsreihe) トープされたまたは純粋な酸化セリウムおよびトープされたまたは純粋な酸化ニッケルを含む。この担体酸化物上に、白金族金属の群からの触媒活性金属成分が析離されている。被膜中のゼオライト吸着体と担体酸化物の間の重量比は、4:1～1:2であるべきである。その際、白金族金属の群からの触媒活性成分は、ゼオライト吸着体を除き、被膜のすべて40の酸化物成分上に微細に分配して存在すべきである。自*

* 金族金属としては、望ましいは白金、パラジウムおよびロジウムが使用される。

【0017】かかる被膜は、適当り、ゼオライト、酸化アルミニウムおよび酸化セリウム、酸化ニッケルからなる被覆分散液を製造し、これに触媒活性金属成分を、たとえば硝酸塩または塩化物のようなその前駆物質の形で添加することによって得ることができる。これらの前駆物質は、周知のように望ましいは酸化アルミニウム、酸化セリウムおよび酸化ニッケル上に沈積するが、ゼオライト上ではない。この被覆分散液で、モノリス型担体を自体公知の方法で被覆し、乾燥し、焼成し、場合により水素含有ガス流中で約600°Cの温度で活性化する。

【0018】酸化アルミニウム、酸化セリウムおよび酸化ニッケルからなる混合物を適当り別個の含浸工程で貴金属で予備被覆し、ゼオライトおよび他の酸化物成分からなる最終的被覆分散液を、貴金属をこれらの成分に固定した後のひとめて焼成することによって製造すれば、ゼオライトからの貴金属成分のなお良好な分離が得られる。

【0019】本発明のより望ましい実施形態は、2つの異なる層での担体の被覆を意図する。第1の層は、大表面積の担体酸化物と、白金族金属の群からの触媒活性金属成分である。次に、この被膜上に、本来の炭化水素吸着体被膜が塗布されている。その際適用すべき被膜量は、双方の層に対し、担体体積1-1あたり50～200 gの範囲内にある。

【0020】炭化水素吸着体およびフリー・ウェー触媒の担体としては、望ましいはコーーライトまたはムライトからなるセラミックモノリスが使用される。担体の堆積の適当な材料は、アルミニウムムライト、 α -酸化アルミニウム、シリマサイト、ケイ酸マグネシウム、ベタライト、リチア輝石、ケイ酸アルミニウム等または特殊鋼である。これら担体の比熱容量は、請求項2の規定によらねばならない。次表は市場で入手しうる幾つかのセラミックモノリスのデータを示す。これは、種々の壁厚およびそれぞれ約1.28 mmの気泡間距離を有し、それぞれ9.3 mmの直径および152.4 mmの長さを有するハニカム体である。

【0021】

	モノリス	壁 厚	比 熱	重 量	熱容量
		[mm]	[J·g ⁻¹ ·K ⁻¹]	[g]	[J·K ⁻¹]
A	0.16	0.850		351	299
B	0.16	0.845		440	372
C	0.16	0.843		471	397
D	0.14	0.862		427	368
E	0.16	0.836		448	375
F	0.19	0.824		581	479
G	0.25	0.836		706	590

本発明方法のもう1つの実施例は、炭化水素吸着体の担体がセラミックモノリスであり、触媒の担体が加熱可能な金属モノリスである場合に得られる。炭化水素吸着体およびモノリス・ウェー触媒の熱容量は再び請求項2の条件を満足しなければならない。こうして、低温始動段階の間の炭化水素放出はさらに減少することになる。それと併せて、この場合炭化水素の遅延脱着が触媒の促進加熱に結合されるからである。

【0022】次に、本発明を幾つかの実施例につき詳説する。

【0023】

【実施例】

例1

コーゼーサイトからなる種々のセラミックハニカム体上での吸着層の吸着特性および脱着特性を互いに比較した。吸着層は100より上のS1-A1の比を有する脱アルミニウム処理したY型ゼオライトからなっていた。この被膜は、それぞれハニカム体1個あたり100gの量で塗布されていた。吸着体は、気泡6.8個/cm²＊

吸着体の温度

モノリス	120℃	150℃	180℃	200℃
A	100%	100%	100%	100%
C	53%	95%	100%	100%
G	53%	83%	91%	92%

試験の間、120℃まで、たとえばモノリスCおよびGの後方で合計してたんにトルエン量の53%が見出され、この量はモノリスAにより全部この温度までに遊離される。この遅延遊離は、より小さい比熱容量を有する後接された触媒と結合して低温始動段階における炭化水素の著しく改善された変換を生じる。

【0026】例2

第2の実験において、モノリスCおよびGの加熱特性を測定した。このため、該モノリスに、自動車排気カス触

吸着体後方の温度

モノリス	100℃	150℃	200℃	250℃
C	1.8秒	2.5秒	3.2秒	4.0秒
G	2.5秒	3.4秒	4.2秒	5.5秒

＊の気泡粗密度 2.5、4mmの直径および1.52、4mmの長さを有していた。質量比1:1、3.4:1、9.8および相応する比熱容量比を有する全部で3つの種々のセラミックハニカム体（上記表によるA、C、G）を使用した。

【0024】試験は、モデルガス中、下記条件下で行なった：

ガス混合物	吸着体の前方、トルエン220ppm、残余N ₂
10 温度	ガス混合物を10K/minで50℃から200℃に加熱
ガス速度	1550Nl/h
測定量	吸着体前後の温度；吸着体後方のトルエン濃度

上記表は重要な結果を示す。該表は、それぞれの吸着体から記載の温度で遊離されるトルエン量を、最も軽い吸着体からこれらの温度で脱着されるトルエン量に対する%で含む。

【0025】

＊媒にとり代表的流動比下に、400℃の高温空気を流過させた。モノリスの出口端面における時間的溫度上昇をサーモエレメントで測定した。上記の表には特定の温度に達するのに要した時間が秒で記載されている。重いモノリスGの緩慢な加熱特性が明瞭に認められ、後続された、セラミックモノリスA上の後接された触媒との組合せにおいてその脱着特性の十分な遅延を生じる。

【0027】

フロントページの続き

(72)発明者 バレント エンクラー

ドイツ連邦共和国 ハーナウ 9 トロイ

エナー ジェトラーセ 2

★

★(72)発明者 クラウス オストガーテ

ドイツ連邦共和国 ハタースハイム ジン

ドリッガー ジェトラーセ 42

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第2部門第1区分
 【発行日】平成13年4月3日(2001.4.3)

【公開番号】特開平6 154538
 【公開日】平成6年6月3日(1994.6.3)
 【年通号数】公開特許公報6 1546
 【出願番号】特願平5 197220
 【国際特許分類第7版】

B01D 53/01 ZAB
 53/36 ZAB
 103

【F1】

B01D 53/01 ZAB F

【手続補正書】

【提出日】平成12年7月14日(2000.7.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 自体公知のスリー・ウェー触媒および排気ガス流中でこの触媒の前方に配置された炭化水素吸着体を使用し、該吸着体は低温始動後、スリー・ウェー触媒がまだその完全な活動温度および効率に達しない間、排気ガス中に含有されている炭化水素を吸着し、それを加熱後にはじめて再び排気ガスに放出して、該炭化水素を既に活性状態のスリー・ウェー触媒により無害な成分に変換することのできる、低温始動段階の間改善された炭化水素抑圧を有する、自動車排気ガスの接触的浄化方法において、炭化水素吸着体が、後接されたスリー・ウェー触媒よりも大きい、単位体積あたりの熱容量として定義される比熱容量を有することを特徴とする改善された低温始動特性を有する自動車排気ガスの接触的浄化方法

【請求項2】 炭化水素吸着体およびスリー・ウェー触媒の比熱容量が1:10~3:1のような状態であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 炭化水素吸着体およびスリー・ウェー触媒は、比熱容量が請求項2による状態であり、炭化水素吸着体ないしは触媒活性被膜が自体公知の方法で塗布されている、ハニカム形のモノリス型担体であることを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 炭化水素吸着体が、50よりも大きいSi/A1の比を有し、ハニカム体体積1あたり100~400gの量で塗布されている、温度安定性の脱アルミニウム処理したY型ゼオライトであることを特徴とする

る請求項3記載の方法。

【請求項5】 炭化水素吸着体からなる被膜がなお、付加的割合の、格子安定化または純粋の、遷移系列の酸化アルミニウム、ドーブされたまたは純粋の酸化シリウムおよびドーブされたまたは純粋の酸化ルニウムを包含する大表面積の担体酸化物と、その上に設けられた、白金族金属の群からの触媒活性金属成分からなる通常の触媒活性被膜を有し、被膜中のセオライト吸着体と大表面積の担体酸化物は4:1~1:2の重量比で存在し、かつ触媒活性金属成分は微細に分配されて担体酸化物上に存在するか、セオライト吸着体上には存在しないことを特徴とする請求項3または4記載の方法。

【請求項6】 炭化水素吸着体のモノリス型担体が、大表面積の担体酸化物と、その上に設けられた、白金族金属の群からの触媒活性金属成分からなる触媒活性被膜を有し、この被膜上に、請求項3による炭化水素吸着体からなる別の被膜が設けられていて、その際双方の被膜に対し、担体体積1あたり50~200gの被膜量を適用することを特徴とする請求項3または4記載の方法。

【請求項7】 炭化水素吸着体およびスリー・ウェー触媒のセロリンク担体が、請求項2による異なる比熱容量を有するユーロライトまたはムライトからなる主とミックセロリスであることを特徴とする請求項3から6までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】 炭化水素吸着体のモノリス型担体がセラミックモノリスであり、スリー・ウェー触媒の担体が加熱可能な金属モノリスであり、その際セラミックモノリスおよび金属モノリスの比熱容量は請求項2に適合することを特徴とする請求項3から6までのいずれか1項記載の方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】低温始動段階の間の炭化水素の放出は、吸着体が既に触媒的性質をも有する場合、さらに減少することができる。これは、炭化水素吸着体からなる被膜が、なお、付加的割合の通常の触媒活性被膜を有することによって達成することができる。かかる触媒活性被膜は、普通大表面積の担体酸化物、たとえば遷移系列の格子安定化または純粋な酸化アルミニウム (gitterstabilisiertes oder reines Aluminiumoxid der Ueberga-

ngsreihe)、ドーフされたまたは純粋な酸化セリウムおよびドーフされたまたは純粋な酸化ジルコニウムを含有する。この担体酸化物上は、白金族金属の群からの触媒活性金属成分が析離されている。被膜中のゼオライト吸着体と担体酸化物の間の重量比は、4:1〜1:2であるべきである。その際、白金族金属の群からの触媒活性成分は、ゼオライト吸着体を除き、被膜のすべての酸化物成分上に微細に分配して存在すべきである。白金族金属としては、望ましくは白金、パラジウムおよびロジウムが使用される。